

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-238774

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C03C 10/08
C03C 3/068
H05K 1/03

(21)Application number : 04-072337

(71)Applicant : YAMAMURA GLASS CO LTD
KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 22.02.1992

(72)Inventor : TABUCHI TOSIYUKI
KURIBAYASHI HIDEYUKI
TANAKA ATSUSHI
MORIGAMI YOSHIHIRO

(54) GLASS COMPOSITION FOR LOW TEMPERATURE SINTERED BASE PLATE AND BASE PLATE OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a glass composition for a low temp. sintered base plate low in the coefficient of thermal expansion, dielectric constant and excellent in strength, etc., by constituting this composition with a glass having a specific composition depositing the double crystal phase of mullite and cordierite by a heat treating.

CONSTITUTION: The glass having the composition of, by weight, 20-35% SiO₂, 35-45% Al₂O₃, 5-15% B₂O₃, 8-20% MgO, 0-4% CaO, 0-4% BaO, 0-4% CaO+BaO, 0.5-5% ZnO, 0-2% Li₂O, 0-2% Na₂O, 0-2% K₂O, 1-4% Li₂O+Na₂O+K₂O, 0-3% ZrO₂, 0-3% SnO₂, 0.1-4% ZrO₂+SnO₂ and the double crystal phase depositing mainly mullite and cordierite by heat treating is prepared. The glass having preferably $\cdot 45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ and $\cdot 1800\text{kg/cm}^2$ deflective strength is molded, sintered to produce the low temp. sintered base plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3096136

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 3 8 7 7 4

(43) 公開日 平成5年(1993)9月17日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	10/08			
	3/068			
H 0 5 K	1/03	B 7011-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数 3

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-72337

(22) 出願日 平成4年(1992)2月22日

(71) 出願人 000178826

山村硝子株式会社

兵庫県西宮市浜松原町2番21号

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 田口 智之

兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 今村 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温焼成基板用ガラス組成物およびそれから得られる基板

(57) 【要約】

【目的】 低熱膨張率、高強度、低誘電率等の物性を有する低温焼成基板用のガラス組成物を得る。

【構成】 熱処理することにより、主としてムライトとコーゼライトの複結晶相が析出するガラス組成物であって、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 R_2O 、結晶化促進剤等からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱処理することにより主としてムライトとコーゼライトの複結晶相が析出するガラスであつて、酸化物の重量%表示で：

SiO_2 : 20~35%

Al_2O_3 : 35~45%

B_2O_3 : 5~15%

MgO : 8~20%

CaO : 0~4%

BaO : 0~4%

但し $\text{CaO} + \text{BaO}$: 0~4%

ZnO : 0.5~5%

Li_2O : 0~2%

Na_2O : 0~2%

K_2O : 0~2%

但し $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1~4%

(少なくとも2種必須)

ZrO_2 : 0~3%

SnO_2 : 0~3%

但し $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$: 0.1~4%

からなる低温焼成基板用ガラス組成物。

【請求項2】 1530℃以下の温度で溶融が可能で、ガラスの熱処理後主としてムライトとコーゼライトの複結晶相を有し、熱膨張係数が $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、抗折強度が 1800 Kg/cm^2 以上である請求項1に記載の低温焼成基板用ガラス組成物。

【請求項3】 請求項1および/または請求項2に記載のガラス組成物を成形、焼成して作製される低温焼成基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、容易に生産でき、ガラス熱処理後主結晶相としてムライトとコーゼライトを析出することにより優れた機械的強度、電気絶縁性、低熱膨張率、低誘電率等を有し、主として半導体素子のパッケージングやアSEMBリー等に最適な低温焼成多層基板用のガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 従来、コンピュータや民生機器等に使用される基板材料は Al_2O_3 (アルミナ) が一般的であったが、近年半導体デバイスの高機能化に伴い、半導体素子の高集積化、高速化、実装の高密度化が進み、アルミナに変わる基板材料が必要になってきた。

【0003】 そこで、アルミナよりも低熱膨張率、低誘電率を有し、かつ低温で焼成可能なガラス、結晶化ガラス、ガラスあるいは結晶化ガラスと耐火物フィラーの混合物等、 Ag/Pd 、 Cu 、 Au 等の導体を使用できる種々の基板材料が提案され一部実用化されているが、要求特性をすべて満足するものではなく、特に機械的強度

についてはアルミナ基板に及ばず大きな課題になっている。

【0004】 上記の基板材料に対する要求特性、すなわち約1000℃以下の低温で焼成可能、低熱膨張率、低誘電率、高強度、高絶縁抵抗を満足するものにムライトまたはコーゼライト系の結晶化ガラスがある。しかしながら、従来のムライトまたはコーゼライト系のガラスの製造には1600℃以上の高温が必要なため、炉材の浸食や電気溶融時に使用する電極等の消耗が激しいという欠点があった。また、液相温度と成形温度にあまり差がない場合には、かなり早く結晶化が進行して成形不能になるなどの問題があり、連続生産や大量生産に適さなかった。

【0005】 また、溶融温度を下げるために一般的に知られている融剤、例えば R_2O (Rはアルカリ金属)、 B_2O_3 等を添加すると、熱処理後のガラスの結晶化が抑制されて機械的強度が低下し、熱膨張係数も大きくなり、ムライト、コーゼライト結晶の長所である高強度、低熱膨張率等を保てなくなる現象が起こった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の課題をふまえた上で開発された低温焼成基板用ガラス組成物に関する。すなわち、酸化物の重量%表示で：

SiO_2 : 20~35%

Al_2O_3 : 35~45%

B_2O_3 : 5~15%

MgO : 8~20%

CaO : 0~4%

BaO : 0~4%

但し $\text{CaO} + \text{BaO}$: 0~4%

ZnO : 0.5~5%

Li_2O : 0~2%

Na_2O : 0~2%

K_2O : 0~2%

但し $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1~4%

(少なくとも2種必須)

ZrO_2 : 0~3%

SnO_2 : 0~3%

但し $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$: 0.1~4%

からなり、熱処理によってムライトとコーゼライトを主とした複結晶相を析出するガラス組成物であることを特徴とする。加えて、1530℃以下の温度で十分溶融でき、しかもムライトとコーゼライトの結晶化度を十分高く保ち、かつ熱膨張係数を $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下に、抗折強度を 1800 Kg/cm^2 以上にすることを特徴とする。

【0007】 また、本発明は上記ガラス組成物を用い、約1000℃以下の低温の焼成で作製した基板に関し、低熱膨張率、低誘電率、高強度、高絶縁抵抗等の物性が得られる。

【0008】本発明におけるガラスは B_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 R_2O ($R=Li, Na, K$ 、少なくとも2種必須)を必須成分として加えることにより1530℃以下の温度で十分熔融でき、しかも低温焼成基板用の材料として適した特性を持つものとなった。

【0009】 MgO をガラスに添加することにより、ムライト結晶($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)自体の結晶化度をほとんど下げずに、新たにコージュライト結晶($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)が析出する。コージュライト結晶は熱膨張係数と誘電率がムライトより低く、抗折強度はムライトに近い物性を持っており、低温焼成基板用の材料として適している。従って、 MgO の添加は熔融温度を下げるだけでなく、トータルとしての結晶化度を高めるため、強度向上に寄与し、かつ熱膨張係数、誘電率を低下させる働きがある。

【0010】また、 R_2O ($R=Li, Na, K$ 、少なくとも2種必須)成分を添加することにより、高温時におけるガラスの電気伝導度が大きくなるため電気熔融の適用が可能となり、クリーンな状態でガラスを熔融することが可能となった。 R_2O 成分は単独で用いると熱処理後の結晶化ガラスの絶縁抵抗を低下させるが、二成分以上を同時に添加し混合アルカリ効果を利用すると、絶縁抵抗の低下を抑制することができる。三成分以上のアルカリ金属酸化物を添加すると、さらに効果が著しい。

【0011】結晶化促進剤については SnO_2 、 ZrO_2 が最も効果のあることがわかった。一般的にガラス化領域が広く熔融が容易な組成域では、結晶化度があまり高くないが、上記結晶化促進剤をガラス中に添加することにより、熔融が容易な組成域でも低温焼成基板用のガラスとして十分な特性を持つ結晶化度の高いものが得られた。

【0012】しかし、結晶化促進剤の一つである TiO_2 を使用すると、低温焼成基板の作製時黒いしみが現れるため使用できないことがわかった。また、 P_2O_5 は添加することにより熔融温度を下げ、かつ結晶化促進剤として若干の効果があるが、低温焼成基板の作製時ボイドが現れるため使用できない。

【0013】本発明の酸化物の限定理由は下記の通りである。

【0014】 SiO_2 はガラス形成酸化物であり、主な析出結晶相であるムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)とコージュライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)の構成成分であるため、20wt%未満であるとこれらの結晶が析出しにくくなる。逆に35wt%を越えると、安定したガラス化領域に入り結晶化度が上がらない。

【0015】 Al_2O_3 はガラス中間酸化物であり、主な析出結晶相であるムライトとコージュライトの構成成分である。 Al_2O_3 が35wt%未満であると結晶化度が50vol%に満たず、抗折強度が1800Kg/

cm^2 に達しない。逆に45wt%を越えると、熔融温度が高くなり失透しやすくなる。 B_2O_3 は融剤として使用され、5wt%未満では熔融温度が高くなりすぎる。逆に15wt%を越えると、結晶化度が下がり好ましくない。

【0016】 $R'O$ ($R'=Ca, Ba$)はガラス修飾酸化物である。 $R'O$ を添加すると、ガラスの失透化を防ぎガラス化領域を広げ、熔融温度を下げる働きがあるが、その反面添加するに従い結晶化度が下がる。それ故、4wt%を越えて添加すると熱膨張係数が $45 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ より大となり、低温焼成基板に搭載するシリコンチップ(熱膨張係数 $=30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$)とのマッチング性の低下をきたし、強度も低下する。

【0017】 MgO はコージュライト結晶の構成成分であり、8wt%未満ではコージュライト結晶の析出量が少なく、トータルとしての結晶化度が上がらない。逆に20wt%を越えると、分相領域に入り熔融時に失透してしまう。

【0018】 ZnO は B_2O_3 と同様融剤として使用され、 B_2O_3 を ZnO で置換することにより熔融時に揮散しやすい B_2O_3 量を減少させることができる。また、ガラス自体の化学的耐久性を向上させる働きがある。 ZnO は0.5wt%未満ではその効果がなく、逆に5wt%を越えると安定したガラス化領域に入り、ムライトとコージュライトの結晶化度が上がらず、またスピネル系の結晶が出現したりして、熱膨張係数を $45 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下に保てなくなる。

【0019】 R_2O ($R=Li, Na, K$)は融剤として、また電気熔融時の電気伝導度を高めるキャリアーとして使用される。低温焼成基板の絶縁抵抗をできるだけ高く保つために一成分を単独で用いるのではなく、二成分以上を同時に用いる必要がある。 R_2O は合計で1wt%未満では電気熔融時キャリアーとしての効果が無い。逆に Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のいずれかが2wt%を越えるか、その合計が4wt%を越えると低温焼成基板としての絶縁抵抗が低下するばかりでなく、熱膨張係数が大きくなりすぎる。上記の理由で R_2O は1~4wt%とするが、その構成比は少なくとも2種が0.3wt%以上であることが好ましい。また、 R_2O を二成分とする場合はどの二種の組合せでもよいが、混合アルカリ効果が最も顕著に現れる Li_2O と K_2O の組合せがさらに好ましい。 R_2O を三成分添加すると更に効果は著しい。

【0020】 ZrO_2 、 SnO_2 は結晶化促進剤として使用される。 ZrO_2 と SnO_2 の合計量が0.1wt%未満であるとその効果がなく、いずれか一方が3wt%を越えるか、もしくは合計で4wt%を越えると1530℃以下の温度で熔融しきれず、るつぼまたは窯の底に溶け残りを生じる。また、結晶化促進剤としての作用の他、融剤としての作用も持つ F_2 を SnO_2 、 ZrO

2 と組合わせて使用してもよい。

【0021】

【発明の作用】本願組成のガラス組成物を使用することにより、主としてムライトとコージュライトの複結晶相を有する低温焼成基板が得られる。すなわち、 B_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 R_2O ($R=Li, Na, K$) 等の融剤を加え、さらに、 ZrO_2 、 SnO_2 等の結晶化促進剤を加えることにより、 $1530^\circ C$ 以下の温度で容易に熔融でき、約 $1000^\circ C$ 以下の低温で焼成が可能であり、熱膨張係数が $45 \times 10^{-7}/^\circ C$ 以下、誘電率7以下、抗折強度 1800 Kg/cm^2 以上、絶縁抵抗 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上等の特性を持つ低温焼成基板を得ることができる。

【0022】

【実施例および比較例】常法に従い、表に示す目標組成となるように各成分原料を適宜秤量、調合してパッチを調製し、表中に示す熔融温度で2～3時間溶解し、熔融ガラスとする。この熔融ガラスを水冷ロールでフレーク状に成形する。このガラスをボールミル等で微粉碎し、平均粒径約2～5 μm のガラス微粉体とする。

【0023】基板を作製する場合には、次いでこれに有機バインダー、溶剤等を加えスラリー状にした後、ドクターブレード法でグリーンシートに成形した。これを切断、積層後大気中で $200^\circ C/h$ の昇温速度で $850 \sim 1000^\circ C$ まで上げ、この焼成温度で2時間保持し低温焼成基板を得、誘電率と絶縁抵抗を以下に示す方法で測定した。その結果を表1（実施例）および表2（比較例）に示す。

【0024】また、示差熱分析（DTA）、熱膨張係数、結晶相、結晶化度、抗折強度については本実施例および比較例で得られたガラス微粉体を用いて以下に示す方法で測定した。その結果を表1（実施例）および表2（比較例）に示す。

【0025】①誘電率

各ガラス粉末を前述の通り基板に成形したものに電極を

施し、 $25^\circ C \sim 60\% \text{RH}$ 、 1 MHz においてインピーダンスメーターで測定した。この値は7以下であることが要求される。

【0026】②絶縁抵抗

各ガラス粉末を前述の通り基板に成形したものに電極を施し、 $25^\circ C \sim 60\% \text{RH}$ 、 500 V において絶縁抵抗計で測定した。この値は $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが要求される。

【0027】③示差熱分析（DTA）

10 各ガラス粉末500mgを示差熱分析装置の試料ホルダーに入れ、室温から $20^\circ C/\text{min}$ の昇温速度で上昇させ、転移点、軟化点、結晶化ピーク温度を測定した。

【0028】④熱膨張係数

各ガラス粉末をペレットで棒状に加圧成形した後、DTAで測定した結晶化ピーク温度まで $200^\circ C/h$ で昇温し、その温度で2時間保持し焼結したサンプルの熱膨張係数（ $30 \sim 400^\circ C$ の平均値、単位： $10^{-7}/^\circ C$ ）を測定した。

【0029】⑤結晶相

20 前述の④で得られたサンプルと同じ物を再び微粉体とした後、粉末X線回折により測定した。

【0030】⑥結晶化度

粉末X線回折のピーク強度を測定（メインピークの5～10本の合計）し、予め作成しておいた検量線をもとに計算した（vol%）。これは低温焼成基板の抗折強度と密接な関係があり、結晶化度が50vol%以上でないと 1800 Kg/cm^2 以上の抗折強度が得られない。

【0031】⑦抗折強度

30 前述の④で得られたサンプルと同じ物をJIS-R1601に準じて加工し、3点曲げによりその強度を測定した。この値は 1800 Kg/cm^2 以上であることが要求される。

【0032】

【表1】

実施例

No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
SiO ₂ (wt%)	29.0	30.0	25.0	35.0	29.0	29.0	32.0	30.0
Al ₂ O ₃	39.0	45.0	38.0	40.0	40.0	35.0	43.0	38.0
B ₂ O ₃	14.0	5.5	15.0	8.4	6.5	14.0	10.0	14.0
BaO	2.0	1.0	2.0	2.0	—	4.0	—	2.0
CaO	—	1.0	1.0	2.0	—	—	1.0	—
MgO	11.0	10.0	12.0	10.0	20.0	11.0	8.0	12.0
ZnO	3.0	5.0	4.5	0.5	0.5	2.0	1.0	2.0
Li ₂ O	0.3	0.7	0.5	0.7	0.7	0.7	1.3	0.5
Na ₂ O	0.3	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	1.3	—
K ₂ O	0.4	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	1.4	0.5
ZrO ₂	—	—	0.5	—	2.0	3.0	0.5	—
SrO ₂	1.0	0.5	—	0.1	—	—	0.5	1.0
熔融温度 (°C)	1510	1530	1480	1490	1500	1500	1500	1490
D 転移点 (°C)	718	732	685	690	712	714	704	711
T 軟化点 (°C)	841	860	805	815	839	839	836	830
A 結晶化ピーク温度 (°C)	950	978	926	928	949	943	953	941
T 熱膨張係数 H (30-400°C) A (10 ⁻⁷ /°C)	37	39	39	39	33	38	44	37
主結晶相	ムライト	ムライト	ムライト	ムライト	ムライト	ムライト	ムライト	ムライト
	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージェライト	コージェライト
結晶化度 ムライト	45	54	43	38	26	45	49	44
コージェライト	20	18	17	17	29	17	10	21
(vol%)計	65	72	60	55	55	62	59	65
抗折強度 (kg/cm ²)	1950	2080	1870	1810	1800	1890	1840	1940
誘電率	6.2	6.5	6.5	6.5	6.2	6.5	6.5	6.5
絶縁抵抗 (Ω・cm)	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <	10 ¹⁴ <

【0033】

【表2】

比較例

No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
SiO ₂ (wt%)	29.0	31.0	30.0	27.0	19.0	28.0	31.0	32.0	30.0	36.0	32.0	27.0
Al ₂ O ₃	39.0	37.0	39.0	40.0	47.0	39.0	35.5	38.0	38.0	34.0	42.0	33.0
B ₂ O ₃	10.0	13.0	16.0	14.0	12.0	10.0	13.0	8.2	15.0	14.0	4.0	8.0
BaO	2.0	1.0	—	2.0	2.0	2.5	1.0	1.5	1.0	2.0	2.0	1.0
CaO	—	1.0	2.0	—	1.0	2.0	1.0	1.5	2.0	—	1.0	2.0
HgO	11.0	11.0	10.0	13.0	12.0	9.0	11.0	15.0	6.0	10.0	13.0	21.0
ZnO	3.0	3.0	—	2.0	2.5	5.5	1.0	2.0	4.0	1.0	2.0	3.5
Li ₂ O	2.0	2.0	0.7	0.7	1.2	1.0	0.7	0.2	1.0	0.7	1.0	1.0
Na ₂ O	1.0	—	0.6	0.6	1.1	—	0.6	0.4	1.0	0.8	1.0	1.0
K ₂ O	2.0	—	0.7	0.7	1.2	1.0	0.7	0.2	1.0	0.7	1.0	1.0
ZrO ₂	—	1.0	1.0	—	0.5	—	3.5	1.0	—	—	1.0	0.5
SnO ₂	1.0	—	—	—	0.5	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—	1.0
溶融温度 (°C)	1440	1495	1500	1485	1600以上	1475	1530以上	1530	1470	1460	1530以上	1530以上
D 転移点 (°C)	662	638	699	681	溶融不可	682	溶け残り	738	677	655	失透	失透
T 軟化点 (°C)	793	807	825	801	—	787	有	881	798	780	溶融不可	溶融不可
A 結晶化温度 (°C)	914	924	933	918	—	925	—	977	930	931	—	—
T 熱膨張係数 (10 ⁻⁷ /°C)	55	39	41	38	—	47	—	37	51	42	—	—
H (30-400°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A 主結晶相	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	—	ガラス コージェライト スピネル	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	ガラス コージェライト	—	—
結晶化度 (%)	28	38	35	32	—	33	—	31	32	26	—	—
ガラス化度 (%)	11	12	12	16	—	9	—	19	5	13	—	—
(vol%) 計	40	48	47	48	—	42	—	50	37	39	—	—
抗折強度 (kg/cm ²)	1540	1670	1650	1670	—	1570	—	1710	1480	1510	—	—
誘電率	7.8	6.5	6.9	6.9	—	7.5	—	6.4	7.2	7.0	—	—
絶縁抵抗 (Ω·cm)	10 ¹⁴ >	10 ¹⁴ >	10 ¹⁴ >	10 ¹⁴ >	—	10 ¹⁴ >	—	10 ¹⁴ >	10 ¹⁴ >	10 ¹⁴ >	—	—

電解質
不可

フロントページの続き

(72)発明者 栗林 秀行

兵庫県西宮市浜松原町2番21号山村硝子株
式会社内

(72)発明者 田中 淳

鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式
会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 森上 義博

鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式
会社鹿児島国分工場内